

Composite Material $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ Catalytic Degradation of Sulfur Mustard Analog Agent 2-CEES Performance Study

Jianbo Yin Hong Wu Huizi Liu

Yanjing Institute of Technology, Langfang, Hebei, 065201, China

Abstract

In this paper, the composite $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ was synthesized by in-situ synthesis method using the nanometer poly-metallic oxygen cluster $\{Mo_{132}\}$ as template. By elemental analysis, the loading capacity of $\{Mo_{132}\}$ was 5%. The experimental results showed that MIL-100(Fe) showed stronger catalytic activity after loading $\{Mo_{132}\}$. The good digestion effect is attributed to the uniform dispersion of $\{Mo_{132}\}$ in MIL-100(Fe). Make the active site fully contact with 2-CEES. Since $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ is insoluble in water, the catalyst is more conducive to recycling, and the conversion rate of the catalyst is $> 70\%$ after 5 cycles, and the selectivity is $> 99\%$. At the same time, the mechanism of degradation of CEES by $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ was speculated by product analysis. Under the action of H_2O_2 , $\{MoV 2\}$ in $\{Mo_{132}\}$ is oxidized to $\{MoVI 2\}$. Then, $\{MoVI 2\}$ selectively oxidizes 2-CEES to the non-toxic 2-CEESO, and at the same time, $\{MoVI 2\}$ reduces to $\{MoV 2\}$, completing the cycle.

Keywords

Kepletate POMs; catalysis; 2-CEES

复合材料 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 催化降解硫芥模拟剂 2-CEES 性能研究

尹建波 武鸿 刘慧子

燕京理工学院, 中国 · 河北 廊坊 065201

摘要

论文通过原位合成法, 以纳米多金属氧簇 $\{Mo_{132}\}$ 为模板, 合成了复合材料 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 。经元素分析对比, $\{Mo_{132}\}$ 的负载量为 5%。实验结果表明: MIL-100(Fe) 负载 $\{Mo_{132}\}$ 后, 表现出更强的催化活性。良好的消解效果归因于 $\{Mo_{132}\}$ 在 MIL-100(Fe) 中的均匀分散, 使其活性位点与 2-CEES 充分接触。鉴于 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 难溶于水, 因此催化剂更利于回收利用, 催化剂在循环使用 5 次后转化率 $> 70\%$, 选择性 $> 99\%$ 。同时, 结合产物分析, 对 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 降解 CEES 的机理进行了推测。在 H_2O_2 的作用下, $\{Mo_{132}\}$ 中的 $\{MoV 2\}$ 被氧化成 $\{MoVI 2\}$ 。然后, $\{MoVI 2\}$ 将 2-CEES 选择性氧化为无毒的 2-CEESO, 同时, $\{MoVI 2\}$ 还原为 $\{MoV 2\}$, 完成循环。

关键词

Kepletate POMs; 催化; 2-CEES

1 引言

从第一次世界大战开始, 化学武器被多次用于各种战争之中, 对人类及环境造成了严重危害。目前, 各国对化学武器的销毁取得了很大进展, 但在叙利亚等地区化学武器袭击事件仍时有发生。在化学武器的组成成分之中, 化学战剂是起最重要作用的部分。其中芥子气毒性强、作用快、杀伤范围大等特点。因此用毒剂较小的模拟剂二氯乙基乙基硫醚 (2-CEES) 对其进行模拟降解是近些年研究的热点^[1]。

所涉及的降解材料包含多金属氧酸盐 (POMs)^[2]、金属有机骨架材料 (MOFs)^[3] 及金属氧化物^[4] 等。其中, 多金属氧酸盐是一种绿色环保的化学战剂降解材料, 在合适的氧化剂下, 可以 2-CEES 选择性催化氧化为无毒的亚砷。多金属氧酸盐作为降解材料, 存在降解时间长等问题。同时, 随着降解技术的发展, 人们对化学战剂降解剂的环境相容性、广谱性提出了更高的要求。鉴于以上思考, 我们以 H_2O_2 为绿色氧化剂, 以修饰改性的复合材料 POMs@MOFs 为催化剂, 实现对 2-CEES 的降解, 其氧化产物是对环境友好的亚砷。之所以制备 POMs@MOFs 复合材料原因如下: 第一, POMs 在 MOFs 中可以均匀分散, 增强了多酸中活性位点与毒剂的接触面积。第二, POMs@MOFs 复合材料难

【作者简介】尹建波 (1984-), 男, 中国山西阳泉, 博士, 讲师, 从事多金属氧酸盐催化研究。

溶于水,易于回收且稳定性较好。

在众多的 POMs 中,Keplerate 型 POMs 因在催化领域表现出出色的性能引发了我们的关注。其中纳米多金属氧酸簇 $\{Mo_{132}\}^5$: 以 $\{MoO_7\}$ 五边形的双锥体作为基本单元,五个边分别与五个 $\{MoO_6\}$ 八面体相连形成一个五边形的结构单元。12 个五边形结构单元通过 30 个 $\{Mo_2\}$ 连接,形成一种具有 12 个顶点,30 个边和 20 个面的足球状结构。它们在氧化脱硫、有机物中氮的氧化、烯烃氧化等领域表现出了优异的性能。因此,可以推测这类多酸在化学战剂芥子气及其模拟剂 CEES 的催化氧化方面有望具有优异的性能。结果表明: $\{Mo_{132}\}$ 确实可以高效选择性地降解 CEES。

2 实验部分

2.1 催化剂的合成

2.1.1 $\{Mo_{132}\}$ 的合成

在 H_2O (250mL) 中加入 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (5.6g, 4.5mmol) 和 CH_3COONH_4 (12.5g, 162.2mmol) 溶液,持续搅拌下加入化合物 $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (0.8g, 6.1mmol), 搅拌 10min 后加入 50% CH_3COOH (83mL), 过滤后 4 天后长出红棕色晶体。

2.1.2 MIL-100(Fe) 的合成

制备 A 液: 在 25mL 水中加入 NaOH (0.16M, 25mL), 然后加入均苯三甲酸 (0.0568g, 0.27mmol), 搅拌 1h。制备 B 液: 将 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.089g, 1mmol) 溶于 25mL 水,将 A 液和 B 液混合后,搅拌 24h,析出橙色沉淀,过滤,用水和乙醇洗净原料,室温晾干。产量: 0.4g。

2.1.3 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 的合成

制备 A 液: 在 25mL 水中加入 NaOH (0.16M, 25mL), 然后加入均苯三甲酸 (0.0568g, 0.27mmol), 搅拌 1h。制备 B 液: 将 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.089g, 1mmol) 溶于 25mL 水,将 A 液和 B 液混合后,加入 $\{Mo_{132}\}$ (0.15g, 0.86mmol) 搅拌 24h,得到后滤液中析出棕色沉淀,过滤,用水和乙醇洗净原料,室温晾干。产量: 0.4g。

2.2 复合材料 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 的表征

通过 $\{Mo_{132}\}$ 、MIL-100(Fe)、 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 的 IR 图对比(图 1),复合材料除保持 MIL-100(Fe) 的骨架的同时,在 634 cm^{-1} 、 573 cm^{-1} 出现了 $\{Mo_{132}\}$ 的特征吸收。证明通过原位合成法,成功将 $\{Mo_{132}\}$ 包覆在 MIL-100(Fe) 中。

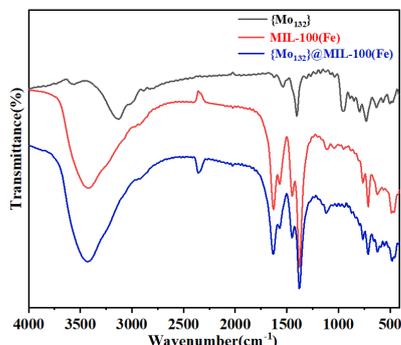


图 1 $\{Mo_{132}\}$ 、MIL-100(Fe) 及 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ IR 图对比

2.3 复合材料催化降解 2-CEES 性能研究

2.3.1 标准曲线

标准色列配制: 2-CEES 储备液 (A_1) 为 2-CEES 溶于石油醚中,浓度为 1mg/mL。蓝色试剂: 0.04gNaOH+0.24g 百里酚酞 +2.5mL 水 +17.5mL 乙醇。配制标准色列试剂用量如表 1 所示。

表 1 标准色列配制

组别	1	2	3	4	5	6
石油醚 / μL	100	80	60	40	20	0
蓝色试剂 / μL	200	200	200	200	200	200
无水乙醇 / μL	100	100	100	100	100	100
2-CEES 储备液 (A_1) / μL	0	20	40	60	80	100

将 1-6 号标准液密封后,在 80°C 中水浴 15 分钟。冷却后,加入 5 μL (6mol/L) 冰醋酸 (353 μL HAc+647 μL 水) 再加 3mL 95% 的乙醇 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=19:1$) HD 降解液用于测紫外的最终体积 $V=400\mu\text{L}$ (标准液)+5 μL (冰醋酸)+3mL (95% 的乙醇)=3.405mL,吸收曲线大致如图 2 所示。

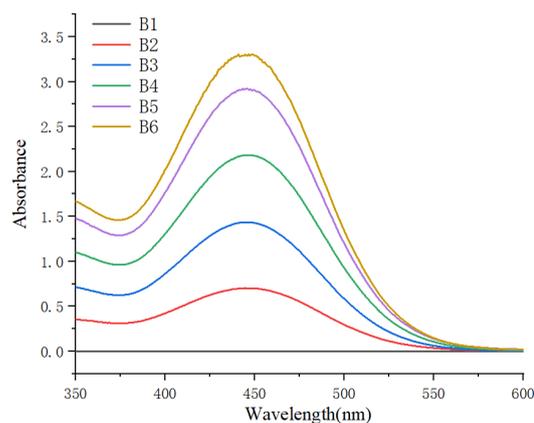


图 2 标准色列紫外吸收图谱

通过使用紫外分光光度计测量 CEES 标准溶液的紫外吸收,可知 CEES 标准溶液的最大紫外吸收波长分别位于 445nm 处。以最大吸收波长处的吸光度对浓度作图,得到一系列呈线性关系的点,其线性拟合曲线即为 CEES 标准曲线。得到吸光度与 2-CEES 浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 符合线性方程。

2.3.2 MIL-100(Fe) 与 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 降解 2-CEES 对比

称取催化剂 (5mg), 加入 1.5mL 离心管中加入 4 μL 2-CEES 与 40 μL 石油醚溶液后,再加入 H_2O_2 (30%) 6 μL , 手持离心管上部于超声波振荡器上部震荡 10min、20min、30min 后。加入 0.5mL 石油醚萃取残余的 CEES 15min。15min 后取上层清液 20 μL 。加入 80 μL 石油醚、200 μL 蓝色试剂、100 μL 无水乙醇,于 80°C 加热 15min。待冷却后加入 5 μL 冰醋酸 (6M) 及 3mL 95% 乙醇,测其吸光度,根据标准曲线,计算出降解率。

实验结果表明: 当仅用 MIL-100(Fe) 催化降解 2-CEES

时, 反应 30min 的降解率可以达到 50%, 但若以复合材料 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 为催化剂, 反应 30min 的降解率可以达到 71%, 见图 3。在相同的反应条件下, 复合材料 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 表现出更为优异的催化性能, 这归因 POMs 与 MOFs 的协同作用。

同时需要指出的是: 由于 H_2O_2 合适的用量, 促使 2-CEES 的氧化产物仅为 2-CEESO, 而不是毒性更强的 2-CEESO₂。

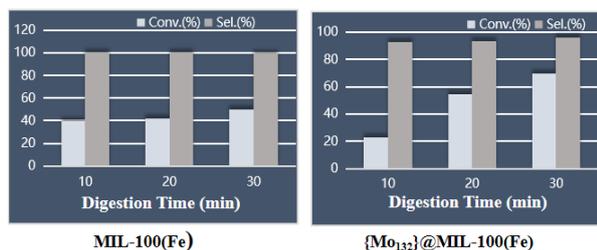


图 3 MIL-100(Fe) 与 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 降解 2-CEES 降解率和选择性对比

2.4 机理探究

通过原位合成法, POMs: $\{Mo_{132}\}$ 在 MOFs 中均匀分布, 这大大增加了 POMs 与 2-CEES 的接触面积, 在 H_2O_2 的作用下, $\{Mo_{132}\}$ 中的 $\{MoV\}$ 被氧化成 $\{MoVI\}$ 。然后, $\{MoVI\}$ 将 2-CEES 选择性氧化为无毒的 2-CEESO, 同时, $\{MoVI\}$ 还原为 $\{MoV\}$, 完成了循环。同时, MIL-100(Fe) 中的节点金属 Fe 在降解过程中也起到了协同作用。同时, 由于过氧化氢水溶液的加入及羧酸中大量的配体水, 2-CEES 有很少的部分发生水解。反应机理如图 4 所示。

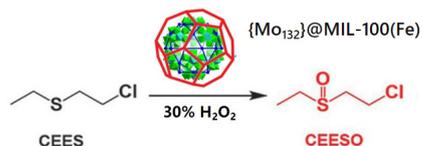


图 4 反应机理示意图

2.5 催化剂的重复使用

称取催化剂 (5mg), 加入 1.5mL 离心管中加入 $4\mu L$ 2-CEES 与 $40\mu L$ 石油醚溶液后, 再加入 $H_2O_2(30\%) 6\mu L$, 手持离心管上部于超声波振荡器上部震荡 30min, 催化剂离心过滤后用水洗涤后。产物用于下一个循环。定量分析方法同上。

$\{Mo_{132}\}$ 的水溶性很好, 若将其作为催化剂直接使用, 回收后, 在净化过程中水洗过程中必然有损失, 但是将 $\{Mo_{132}\}$ 包覆于 MIL-100(Fe) 后, 难溶于水。催化剂通过简单的离心、水洗后即可投入下次使用。经过五次循环后, 反应 30min 后, 转化率 > 70%, 选择性 > 99%。证明复合催化剂不仅有良好的催化活性, 同时兼具稳定性、易于回收。

催化剂 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 使用前后对比如图 5 所示。

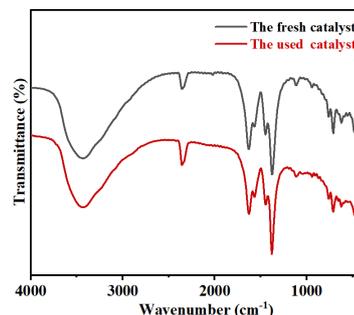


图 5 催化剂 $\{Mo_{132}\}@MIL-100(Fe)$ 使用前后对比图

3 结论

在 POMs@MOFs 材料中, POMs 分布均匀且不易脱附。因此新材料兼具 POMs 与 MOFs 两种材料的优点。通过控制 H_2O_2 的用量, 将芥子气模拟物 2- (CEES) 选择性地氧化为无毒的二氯乙基亚砷 (CEESO) 而不是毒性更强的 1-氯-2-(乙基磺酰基) 乙烷 (CEESO₂)。同时, 因为 $\{Mo_{132}\}$ 与 H_2O_2 的加入, 轻微地促进了 CEES 水解。对比实验证明: $\{Mo_{132}\}$ 与 H_2O_2 反应生成的 $\{Mo_{2VI}\}$ 中间体, 是氧化 CEES 的原动力。催化剂循环使用 5 次后, 降解率 > 70%, 选择性 > 99%。

参考文献

- [1] Talmage S S, Watson A P, Hauschild V, et al. Chemical warfare agent degradation and decontamination[J]. *Curr. Org. Chem.*, 2007,11(3):285-298.
- [2] Okun N. Polyoxometalates on cationic silica highly selective and efficient O_2 /air-based oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide at ambient temperature[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2003,197(1-2):283-290.
- [3] Iu Y, Moon S-Y, Hupp J T, et al. Dual-function metal-organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants[J]. *ACS nano.*, 2015,9(12):12358-12364.
- [4] Wagner G W, Koper O B, Lucas E, et al. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize CaO: autocatalytic dehydrohalogenation of HD[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000,104(21):5118-5123.
- [5] Mueller A, Krickemeyer E, Bogge H, et al. Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide[J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998,37(24):3359-3363.
- [6] Oh K R, Han Y, Cha G Y, et al. Carbonic anhydrase-mimicking Keplerate cluster encapsulated Iron trimesate for base-free CO_2 hydrogenation[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021,9(42):14051-14060.